БУДОВА МОЛЕКУЛИ БЕНЗОЛУ
НА ОСНОВІ ТРЬОХЕЛЕКТРОННОГО ЗВ'ЯЗКУ.

Безверхній Володимир Дмитрович.

E-mail:bezvold@ukr.net Україна.

Резюме. Використовуючи трьохелектронний зв’язок, можна зобразити реальну електронну структуру бензолу, пояснити специфічність ароматичного зв’язку і обчислити енергію делокалізації. Показано, що функціональна залежність $y = a + b/x + c/x^2$ гарно описує залежність енергії і кратності хімічного зв'язку від довжини зв'язку. В даній статті розглядаються вуглець-вуглецеві зв'язки. Використовуючи дані залежності можна обчислити енергію хімічного зв'язку при різній довжині зв'язку або різній кратності хімічного зв'язку, що дає можливість обчислити енергію делокалізації молекули бензолу.

Ключові слова: трьохелектронний зв’язок, взаємодія через цикл, спін, енергія делокалізації, енергія зв'язку, кратність зв'язку.

ВСТУП.

Хімічний зв'язок завжди був основою хімії. Розвиток хімічної науки можна розглядати як еволюцію, розвиток уявлень про хімічний зв'язок. Ароматичний зв'язок – це фундаментальна основа органічної хімії. Уявлення про трьохелектронний зв'язок в молекулі бензолу дає змогу пояснити специфічність ароматичного зв'язку. Також стає очевидним, чому плоскі молекули з 6, 10 і т.д. електронами (згідно правила Хюккеля 4n + 2) повинні бути ароматичними, а плоскі молекули з 4, 8 і т.д. електронами не можуть бути ароматичними за визначенням.

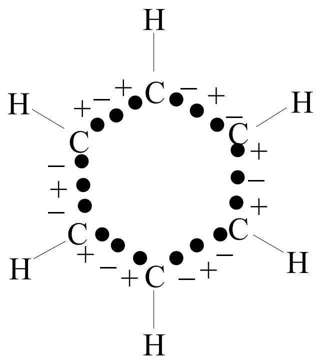
Опис хімічного зв'язку, що дає квантова теорія, особливо у вигляді метода молекулярних орбіталей, це просто математична модель. Дана модель є наближеним уявленням про молекули і їх зв'язки, оскільки квантово-механічні розрахунки органічних молекул потребують значних спрощень і є надзвичайно складними.

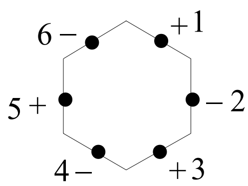
Уявлення ж про трьохелектронний зв'язок і виведені в даній роботі математичні залежності є досить простими, наглядними і дають точні результати різних величин (кратність зв'язку, енергія хімічного зв'язку, енергія делокалізації бензолу). Слід чітко уявляти, що трьохелектронний зв'язок - це спільна взаємодія трьох електронів із взаємно орієнтованими спінами, що приводить до нового типу хімічного зв'язку (A $\overset{\uparrow\downarrow\uparrow}{\bullet\bullet\bullet}$ A, A $\overset{\uparrow\downarrow\uparrow}{\bullet\bullet\bullet}$ B). Даний тип зв'язку, трьохелектронний зв'язок, дає можливість зобразити реальні молекули органічних і неорганічних сполук без залучення віртуальних структур, які не існують в реальності.

Використання трьохелектронного зв'язку до опису молекули бензолу дає можливість елементарно визначити енергію делокалізації бензолу, зрозуміти чому кратність С-С зв'язку бензолу більше 1,5 і взагалі зрозуміти саму суть ароматичного зв'язку, яка виявляється досить наглядною. Крім того, для визначення енергії делокалізації не потрібно вибирати реперні структури. Енергія делокалізації логічно витікає із самого уявлення про ароматичність бензолу і його будову на основі трьохелектронного зв'язку.

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ.

Якщо припустити, що хімічний зв’язок між двома атомами може утворюватись за допомогою трьох електронів із взаємно орієнтованими спінами (↑↓↑), то будову молекули бензолу можна зобразити так (дивись малюнок 1 і малюнок 2):





“+” - спін направлений вверх

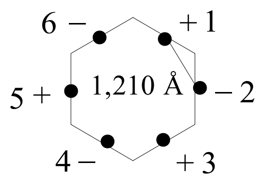
“_” - спін направлений вниз

малюнок 1 малюнок 2

Цікаво відмітити, що спіни центральних електронів на протилежних сторонах мають протилежну орієнтацію (дивись малюнок 2). Тепер детально розглянемо взаємодію шести центральних електронів між собою. Пронумеруємо їх як показано на малюнку 2. Оскільки спін електрону 1 і спіни електронів 2 і 6 протилежно орієнтовані (дивись малюнок 2) (1 (+), 2 (-), 6 (-)), то електрон 1 буде притягуватись відповідно до електронів 2 і 6. Зазначимо, що віддаль між електронами 1 і 6 чи 1 і 2 рівна 1,210 Å, що легко показати прийнявши віддаль між атомами вуглецю у бензолі 1,397 Å і кут між атомами вуглецю рівний 120º. Порівняємо віддаль між електронами 1 і 6 та 1 і 2 із довжинами зв’язків етану, етилену і ацетилену [1]:

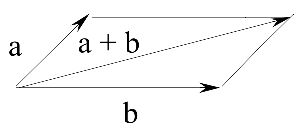
H_3C-CH_3 $\qquad$ $H_2C=CH_2$ $\qquad$ $HC\equiv CH$

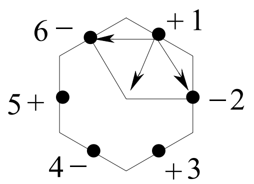
L_{C-C} = 1,543 Å $\qquad$ $L_{C=C}$ = 1,338 Å $\qquad$ $L_{C\equiv C}$ = 1,205 Å



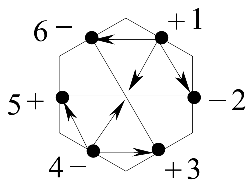
L_{1-2} = 1,210 Å

Як бачимо, віддаль між центральними електронами 1 і 2 та 1 і 6 молекули бензолу приблизно рівна віддалі між атомами вуглецю у молекулі ацетилену, отже взаємодія між електронами 1 (+) і 2 (-) та 1 (+) і 6 (-) має бути досить значною. Притягування зобразимо стрілками. Відповідно до сумування векторів результуючий вектор буде направлений до центру, тобто електрон 1 під дією електронів 2 і 6 буде зміщуватись до центру (малюнок 3):

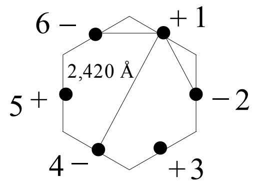




малюнок 3



малюнок 4



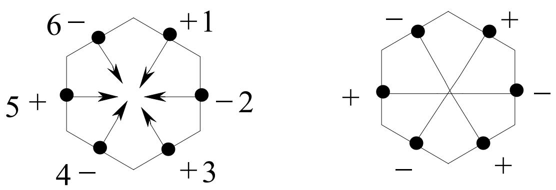
$L_{1-2} = L_{1-6}$ = 1,210 Å

L_{1-4} = 2,420 Å

Якщо подивитися на електрон 4, то з ним відбувається аналогічна ситуація (малюнок 4) і він також буде зміщуватись до центру, причому, що надзвичайно важливо, у нього і в електрону 1 спіни мають протилежну орієнтацію, тобто електрон 1 (+) і електрон 4 (-) будуть через цикл між собою притягуватись. Аналогічно будуть між собою взаємодіяти і електрони 6 (-) і 3 (+), а також електрони 2 (-) і 5 (+). Віддаль між електронами 1 і 4 у бензолі рівна 2,420 Å. Цікаво, що ця віддаль рівно у два рази більша, ніж віддаль між електронами 1 і 2, або між електронами 1 і 6 (1,210 Å · 2 = 2,420 Å). Дана взаємодія через цикл і являє собою суть делокалізації електронів, зрозуміло, разом із трьохелектронним зв'язком. Оскільки, крім трьохелектронного зв'язку в молекулі бензолу є ще взаємодія через цикл, тобто бензольне ядро ніби стискується, то зрозуміло, що кратність С–С зв'язку в бензолі буде більше 1,5.

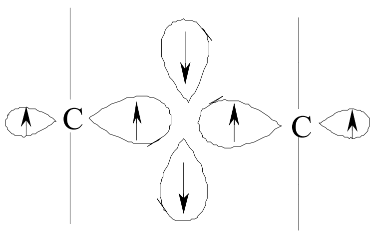
Отже, ароматична система - це циклічна система з трьохелектронними зв'язками, в якій спостерігається взаємодія центральних електронів через цикл. В молекулі бензолу таких

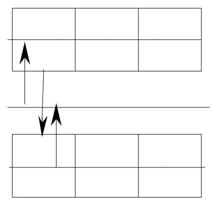
взаємодій через цикл є три - попарно між електронами 1 (+) і 4 (-), 2 (-) і 5 (+), 3 (+) і 6 (-) як показано на малюнку 5:



малюнок 5

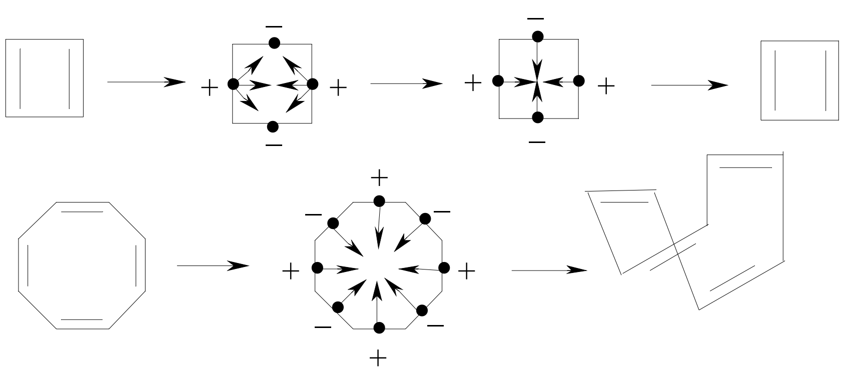
Атоми вуглецю в бензолі sp^2 - гібридизовані. Трьохелектронний зв’язок між двома атомами вуглецю в молекулі бензолу можна зобразити так:





кратність = 3/2 = 1,5

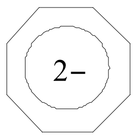
Атоми вуглецю в бензолі мають октет рівний 8 (3 + 3 + 2 = 8). Слід зауважити, що центральні електрони трьохелектронного зв’язку внаслідок найбільшої віддалі від ядер атомів мають бути найбільш рухливими порівняно з іншими електронами трьохелектронного зв’язку. Взаємодія центральних електронів з протилежними спінами через цикл легко пояснює, чому циклобутадієн і циклооктатетраєн не є ароматичними сполуками:



Як бачимо, і у циклобутадієні і в циклооктатетраєні електрони, які через цикл взаємодіють, мають однакові спіни і, зрозуміло, будуть відштовхуватись, отже взаємодії через цикл не

буде і молекула не буде ароматичною. У циклобутадієні за рахунок малої віддалі це приводить до появи антиароматичних властивостей, а у циклооктатетраєну є можливість виникнення неплоскої молекули, де взаємодія центральних електронів стає неможлива і молекула втрачаючи взаємодію через цикл втрачає також трьохелектронні зв'язки, що приводить до структури, в якій чергуються одинарні і подвійні зв'язки.

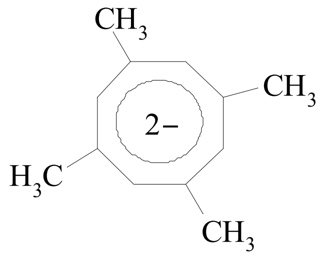
Пояснення, що циклооктатетраєн неароматичний, оскільки неплоский не витримує критики, так як дианіон циклооктатетраєну ароматичний і має плоску будову [2], [3].



плоский

Рентгеноструктурним аналізом визначена кристалічна структура калієвої солі дианіона 1,3,5,7-тетраметилциклооктатетраєну [4], [5].

Восьмичленний цикл являється плоским з довжинами С-С зв'язків біля 1,41 Å.

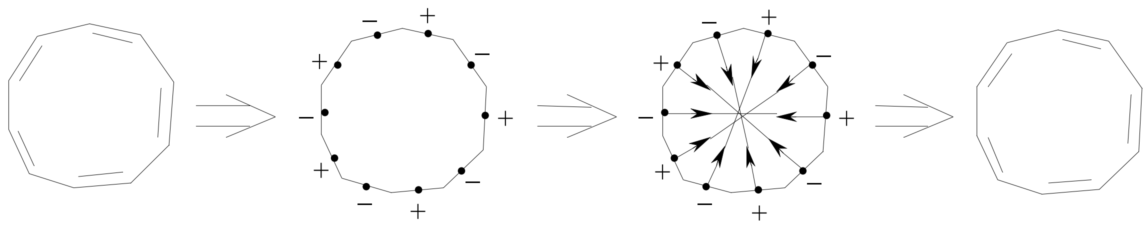


$L_{c-c} \approx 1{,}41$ Å плоский

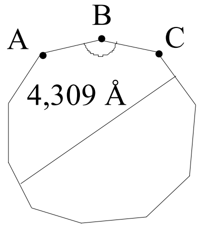
З вищенаведеного можна зробити висновок: циклооктатетраєн приймає форму ванни не тому, що велика кутова напруга (15°) при плоскій будові, а тому, що при взаємодії через цикл центральні електрони трьохелектронних зв'язків мають однаковий спін і будуть відштовхуватись. Отже для зменшення енергії циклооктатетраєн приймає форму ванни і стає неплоским, що робить неможливим взаємодію центральних електронів.

Циклобутадієн являє собою прямокутний високореакційний дієн [2, с.79].

Цікаво також розглянути циклодекапентаєн (цис-ізомер [10]-аннулена).



n = 10



∠ ABC = 144°C

Lc-c = AB = BC = 1,400 Å

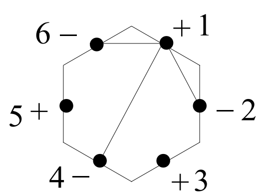
n = 10

Оскільки центральні електрони трьохелектронних зв'язків мають протилежно орієнтовані спіни, то взаємодія через цикл можлива. Але віддалі між центральними електронами на протилежних сторонах, які взаємодіють через цикл надзвичайно великі (4,309 Å якщо прийняти Lc-c = 1,400 Å для правильного десятикутника), кутова напруга значна (24°) і тому стабілізація за рахунок взаємодій через цикл на такій значній віддалі буде мала і може не перекривати енергетичні витрати на утворення плоскої молекули.

Циклодекапентаєн отримано у вигляді кристалічної речовини при – 80°C. По спектрам ^{13}С-ЯМР і ^{1}Н-ЯМР встановлено, що сполука неплоска і є олефіном, що є логічним виходячи із великої віддалі між центральними електронами [2, с.84], [6].

Звернемо увагу на те, що при переході від бензолу до циклооктатетраєну і до циклодекапентаєну зростає віддаль не тільки між центральними електронами на протилежних сторонах (взаємодія через цикл), але і між сусідніми центральними електронами. Покажемо це на малюнку.

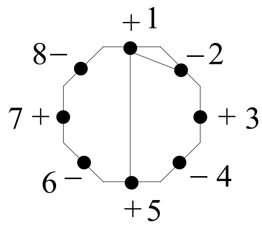
Lc-c = 1,397 Å



$L_{1-2} = L_{6-1} = 1{,}210$ Å

$L_{1-4} = 2{,}420$ Å

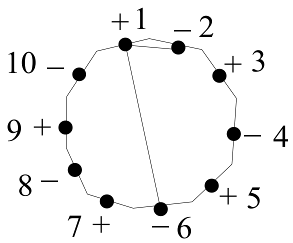
Lc-c = 1,410 Å



$L_{1-2} = L_{8-1} = 1{,}303$ Å

$L_{1-5} = 3{,}404$ Å

Lc-c = 1,400 Å



$L_{1-2} = L_{10-1} = 1{,}331$ Å

$L_{1-6} = 4{,}309$ Å

Як бачимо, віддаль між сусідніми центральними електронами 1 і 2 в бензолі складає 1,210 Å, в правильному восьмикутнику вже 1,303 Å, а в правильному десятикутнику аж 1,331 Å (майже як віддаль між атомами вуглецю в молекулі етилену). Тобто при переході від бензолу до правильних восьмикутника і десятикутника зростає не тільки кутова напруга (0°, 15°, 24°) і віддаль між центральними електронами, які знаходяться на протилежних сторонах (2,420 Å; 3,404 Å; 4,309 Å), а також і віддаль між сусідніми центральними електронами 1 і 2 (1,210 Å;

1,303 Å; 1,331 Å), що приводить до значного ослаблення взаємодії через цикл в правильному десятикутнику. Тому правильний шестикутник (бензол) є ідеальна ароматична система. Оскільки кутова напруга рівна нулю, віддалі між центральними електронами як сусідніми так і розміщеними на протилежних сторонах є мінімальними (відповідно 1,210 Å і 2,420 Å). Тобто взаємодія через цикл буде максимальна. При переході до правильного десятикутника ці переваги втрачаються. Тому циклодекапентаєн і є олефіном.

Відмітимо для порівняння, що якщо для плоского циклооктатетраєну прийняти Lc-c = 1,400 Å то отримаємо L(1-5) = 3,380 Å, L(1-2) = L(8-1) = 1,293 Å, що несуттєво відрізняються від вищенаведених віддалей між центральними електронами при Lc-c = 1,410 Å.

Взаємодією через цикл разом із трьохелектронним зв'язком можна пояснити ароматичність коронену, [18]-аннулену, нафталіну та інших органічних сполук (дивись заключення).

Тепер перейдемо до визначення енергії делокалізації бензолу. Можна легко показати, що залежності кратність = f(L) і E = f(L), де кратність – кратність зв'язку, L – довжина зв'язку в Å, E – енергія зв'язку в КДж/моль будуть гарно описуватися функцією $y = a + b/x + c/x^2$ для будь-яких типів зв'язку (C-C, C-N, C-O, C-S, N-N, N-O, O-O, C-P).

Як вихідні точки для C–C зв'язку ми будемо розглядати етан, етилен, ацетилен.

Для довжин зв'язків візьмемо дані [1]:

H_3C-CH_3	$H_2C=CH_2$	$HC\equiv CH$
L_{C-C} = 1,543 Å	$L_{C=C}$ = 1,338 Å	$L_{C\equiv C}$ = 1,205 Å

Кратність C-C зв'язку в етані, етилені і ацетилені приймемо як звичайно 1, 2, 3.

Для енергій зв'язків візьмемо дані [1, с.116]:

H_3C-CH_3	$H_2C=CH_2$	$HC\equiv CH$
E_{C-C} =347,9397 КДж/моль	$E_{C=C}$ = 615,489 КДж/моль	$E_{C\equiv C}$ = 812,278 КДж/моль

Наведені енергії зв'язків (за даними Л. Полінга) - це константи енергії зв'язків, що виражають енергію, яка б витрачалася на ідеальний розрив даних зв'язків без подальшої перебудови отриманих осколків. Тобто вищенаведені енергії не є енергіями дисоціації зв'язків.

Виконавши всі необхідні обчислення отримаємо рівняння:

$$\text{Кратність c−c зв'язків} = -\ 0{,}06040343 - \frac{5{,}67787529}{L} + \frac{11{,}28562201}{L^2} \qquad (1)$$

$$Ec-c\ зв'язків = -\,2221{,}34518418 + \frac{5065{,}62912191}{L} - \frac{1699{,}18638789}{L^2} \qquad (2)$$

З даних рівнянь знаходимо:

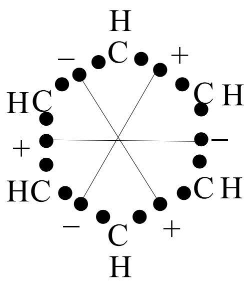
Кратність с–с бензолу (L = 1,397 Å) = 1,658

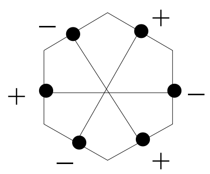
Кратність с–с графіту (L = 1,42 Å) = 1,538 ≈ 1,54

Ec–c бензолу (L = 1,397 Å) = 534,0723 КДж/моль

Ec–c графіту (L = 1,42 Å) = 503,3161 КДж/моль

Знаючи, що в бензолі трьохелектронні зв'язки, а також є взаємодія через цикл, ми можемо обчислити енергію взаємодії через цикл.





"+" - спін направлений вверх

"_" - спін направлений вниз

Для цього ми повинні визначити енергію "чистого" трьохелектронного зв'язку, тобто зв'язку із кратністю 1,5, для цього розв'яжемо рівняння:

$$1{,}5 = -\,0{,}06040343 - \frac{5{,}67787529}{L} + \frac{11{,}28562201}{L^2} \qquad (3)$$

із рівняння знайдемо L = 1,42757236 Å.

Отже, якби в молекулі бензолу був "чистий" трьохелектронний зв'язок із кратністю 1,5, то довжина с–с зв'язку була б L = 1,42757236 Å.

Знайдемо тепер енергію "чистого" трьохелектронного зв'язку із кратністю 1,5, знаючи його довжину L = 1,42757236 Å:

$$Ec-c\ (L = 1{,}42757236\ Å) = -\,2221{,}34518418 + \frac{5065{,}62912191}{1{,}42757236} - \frac{1699{,}18638789}{(1{,}42757236)^2}$$

Ec – c (L = 1,42757236 Å) = 493,3097 КДж/моль

Враховуючи те, що енергія с-с зв'язку бензолу із кратністю 1,658 рівна Ec–c бензолу = 534,0723 КДж /моль, різниця буде:

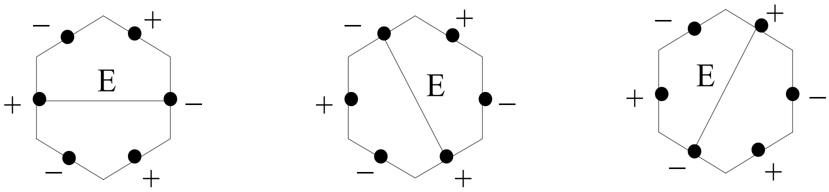
ΔE = 534,0723 КДж/моль – 493,3097 КДж/моль = 40,7626 КДж/моль.

40,7626 КДж/моль - це є енергія взаємодії через цикл, що припадає на один с-с зв'язок. Отже, енергія взаємодії через цикл буде удвічі більша:

E_1 = 40,7626 КДж/моль · 2 = 81,5252 КДж/моль (19,472 ККал/моль).

Зрозуміло, що три взаємодії через цикл і являють собою дійсну енергію делокалізації бензолу, яка рівна:

$E = 3E_1 = 3 \cdot 81{,}5252$ КДж/моль = 244,5756 КДж/моль (58,416 ККал/моль).



$3 \cdot E = 244{,}5756$ КДж/моль

Можна також обчислити виграш енергії молекули бензолу порівняно з викривленим циклогексатрієном (приймемо, що енергія С-Н зв'язків у даних молекулах однакова). Для цього обчислимо суму енергії одинарних і подвійних с-с зв’язків циклогексатрієну:

$E_2 = 3E_{c–c} + 3E_{c=c} = 2890{,}286$ КДж/моль

Енергія шести с–с зв’язків бензолу із кратністю 1,658 рівна:

$E_3 = 6 \cdot 534{,}0723$ КДж/моль = 3204,434 КДж/моль

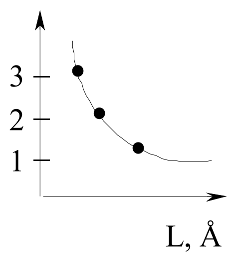
Отже, енергія виграшу бензолу порівняно з викривленим циклогексатрієном буде рівна:

$E = E_3 - E_2 = 3204{,}434$ КДж/моль – 2890,286 КДж/моль = 314,148 КДж/моль (75,033 ККал/моль).

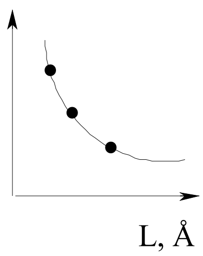
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.

Покажемо більш детально обчислення коефіцієнтів для наших математичних залежностей. Розглянемо залежності Кратність = f(L) і E = f(L) для С-С зв'язків, де кратність – кратність зв’язку, L – довжина зв’язку в Å, E – енергія зв’язку в КДж/моль.

Кратність



E, КДж/моль



Як вихідні точки для даних зв'язків ми будемо використовувати етан, етилен і ацетилен.

Для довжин зв’язків візьмемо дані [1]:

H_3C-CH_3 $H_2C=CH_2$ $HC\equiv CH$

L_{C-C} = 1,543 Å $L_{C=C}$ = 1,338 Å $L_{C\equiv C}$ = 1,205 Å

Кратність С-С зв'язку в етані, етилені і ацетилені приймемо як звичайно 1, 2, 3.

Для енергій зв'язків візьмемо дані [1, с.116]:

H_3C-CH_3 $H_2C=CH_2$ $HC\equiv CH$

E_{C-C} =347,9397 КДж/моль $E_{C=C}$ = 615,489 КДж/моль $E_{C\equiv C}$ = 812,278 КДж/моль

Якщо у нас є дві змінні і ми отримали набір точок і нанесли їх на площину в прямокутній системі координат і якщо дані точки описують рівняння прямої $y = ax + b$, то, щоб підібрати коефіцієнти a і b слід обчислювати за формулами:

$$a = \frac{\left(\sum(x\cdot y)-\left(\sum x\cdot\sum y\right)/n\right)}{\left(\sum x^2-\left(\sum x\right)^2/n\right)} \tag{4}$$

$$b = \left(\sum y\right)/n-a\left(\sum x\right)/n \tag{5}$$

n – число заданих значень x або y.

Якщо ми хочемо знати наскільки велика допущена похибка, то необхідно оцінити узгодженість між обчисленими і виміряними значеннями y, що характеризується величиною

$$r^2 = \frac{\left[\sum(x\cdot y)-\left(\sum x\cdot\sum y\right)/n\right]^2}{\left(\left[\sum x^2-\left(\sum x\right)^2/n\right]\left[\sum y^2-\left(\sum y\right)^2/n\right]\right)} \tag{6}$$

Близкість r^2 до одиниці означає, що наша лінійна регресія добре узгоджується з експериментальними точками.

Методом підбору знайдемо, що найкраще описує залежності Кратність = f(L) і E = f(L) функція $y = a + b/x + c/x^2$, ця функція описує дані залежності взагалі для будь-яких хімічних зв'язків.

Зробимо для функції $y = a + b/x + c/x^2$ деякі перетворення, так приймемо $X = 1/x$, $Y = \frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$, $b_1 = b + c/x_1$, тоді отримаємо: $Y = b_1 + cX$, тобто звичайне рівняння прямої, тоді

$$c = \frac{\left(\sum(1/x\cdot Y)-\left(\sum(1/x)\cdot\sum Y\right)/n\right)}{\left(\left(\sum 1/x^2\right)-\left(\sum(1/x)\right)^2/n\right)} \tag{7}$$

$$b_1 = \left(\sum Y\right)/n - c\left(\sum (1/x)\right)/n \qquad (8)$$

n – число заданих значень Y.

а знаходимо з рівняння: $\Sigma y = na + b\Sigma(1/x) + c\Sigma(1/x^2)$, (9)

при n = 3.

Знайдемо тепер Кратність = f(L) для C–C, C=C, C≡C.

Таблиця 1. Обчислення коефіцієнтів для залежності Кратність = f(L).

	1/x	1/x²	$\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$	$\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$	x (L, Å)	y (кратність)
					1,543	1
	0,74738416	0,55858308	10,07089756	7,52682927	1,338	2
	0,82987552	0,68869338	11,00186391	9,13017751	1,205	3
∑	1,57725967	1,24727645	21,07276147	16,65700678	4,086	6

$1/x_1 = 0{,}64808814$ $x_1 = 1{,}543$ $y_1 = 1$

$\Sigma(1/x^2) = 1{,}66729469$ $\Sigma(1/x) = 2{,}22534781$ при n = 3

c = 11,28562201 b = - 5,67787529 a = - 0,06040343

$$\text{Отже, Кратність C}-\text{C} = -0{,}06040343 - \frac{5{,}67787529}{L} + \frac{11{,}28562201}{L^2} \qquad (1)$$

З рівняння знаходимо:

Кратність C−C (етан) = 1. Кратність C=C (етилен) = 2. Кратність C≡C (ацетилен) = 3.

Кратність C−C (графіт) (L = 1,42 Å) = 1,538 ≈ 1,54.

Кратність C−C (бензол) (L = 1,397 Å) = 1,658

Як бачимо, кратність С-С зв'язку у бензолі рівна 1,658, що дуже близько до порядку зв'язку 1,667 обчисленого за методом МО [2, с.48].

Слід зауважити, що для даної функції $y = a + b/x + c/x^2$ при використанні трьох пар точок (x_1, y_1), (x_2, y_2) і (x_3, y_3) коефіцієнти a, b, c визначаються однозначно, фактично вони (коефіцієнти) ставляться у відповідність до даних точок. Таким чином ми знаходимо дані коефіцієнти для подальшої роботи з рівнянням. Щоб пересвідчитись, що дана залежність $y = a + b/x + c/x^2$ гарно описує Кратність = f(L) і E = f(L) достатньо зробити кореляцію для чотирьох і більше точок. Наприклад, для залежності Кратність = f(L) для C−C зв'язків додамо четверту точку ($L_{C–C}$ = 1,397 Å, Кратність = 1,667) і отримаємо рівняння із $r^2 = 0{,}9923$ і коефіцієнтами a = -0,55031721, b = -4,31859233, c = 10,35465915. Оскільки для рівнянь Кратність = f(L) і E = f(L) непросто з об'єктивних причин визначити чотири і більше точок

для окремого виду зв'язку, коефіцієнти a, b, c будемо знаходити, використовуючи три точки (в основному це дані для одинарного, подвійного і потрійного зв'язків). Отримані таким чином залежності дають гарні результати по кратності і енергії зв'язків.

Знайдемо залежність E = f(L) для C−C зв’язків

$y = a + b/x + c/x^2$ $X = 1/x$ $Y = \dfrac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$

$b_1 = b + c/x_1$ $Y = b_1 + cX$

Як звичайно:

$$c = \frac{\left(\sum(1/x\cdot Y)-\left(\sum(1/x)\cdot\sum Y\right)/n\right)}{\left(\left(\sum 1/x^2\right)-\left(\sum(1/x)\right)^2/n\right)} \qquad (7)$$

$$b_1 = \left(\sum Y\right)/n - c\left(\sum(1/x)\right)/n \qquad (8)$$

n – число даних значень Y.

a знаходимо з рівняння: $\Sigma y = na + b\Sigma(1/x) + c\Sigma(1/x^2)$, (9)

при n = 3

Таблиця 2. Обчислення коефіцієнтів для залежності E = f(L).

	1/x	1/x²	$\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$	$\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$	x (L, Å)	y (E, КДж/моль)
					1,543	347,9397
	0,74738416	0,55858308	2694,46159281	2013,79790195	1,338	615,4890
	0,82987552	0,68869338	2554,29339132	2119,74555296	1,205	812,2780
∑	1,57725967	1,24727645	5248,75498413	4133,54345491	4,086	1775,7067

$1/x_1 = 0,64808814$ $x_1 = 1,543$ $y_1 = 347,9397$

$\Sigma(1/x^2) = 1,66729469$ $\Sigma(1/x) = 2,22534781$ при n = 3

c = - 1699,18638789 b = 5065,62912191 a = - 2221,34518418

$$E_{c-c}\text{ зв'язків} = -2221,34518418 + \frac{5065,62912191}{L} - \frac{1699,18638789}{L^2} \qquad (2)$$

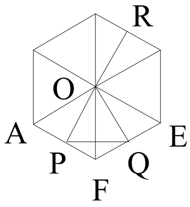
З рівняння знаходимо:

Ec–c (етан) = 347,9397 КДж/моль Ec=c (етилен) = 615,4890 КДж/моль

Ec≡c (ацетилен) = 812,2780 КДж/моль

Далі покажемо визначення віддалей у правильних шестикутнику, восьмикутнику, десятикутнику.

У молекулі бензолу атоми вуглецю розміщені у вершинах правильного (рівностороннього) шестикутника, отже



$\angle PAO = 60^o$ $OA = AF$

$\angle QPO = \angle PQO = 60^o$ $\angle AFE = 120^o$

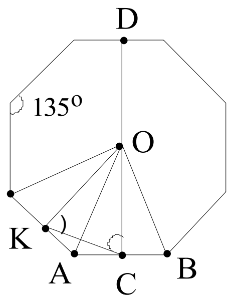
$AF = 1{,}397$ Å $PQ = OP = AF \cdot \sin 60^o$

$PQ = OP = AF \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 1{,}397$ Å $\cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 1{,}210$ Å

$PQ = 1{,}210$ Å

$PR = 2PO = 2 \cdot 1{,}210$ Å $= 2{,}420$ Å

Для правильного восьмикутника:



$\angle BAO = 67{,}5^o$ $AC = CB$, $L_{c\text{-}c} = AB = 1{,}410$ Å

$tg\, BAO = \frac{OC}{AC}$ $OC = AC \cdot tg\, BAO = \frac{AB}{2} \cdot tg\, BAO$

$CD = 2 \cdot OC = tg\, BAO \cdot L_{c\text{-}c} = tg\, 67{,}5^o \cdot 1{,}410$ Å $= 3{,}404$ Å

$OK = OC$, $\frac{CD}{2} = KO = OC = 1{,}702$ Å

За теоремою косинусів:

$KC^2 = KO^2 + OC^2 - 2 \cdot KO \cdot OC \cdot \cos COK$ $\angle COK = 45^o$

$KC = 1{,}303$ Å

Якщо для правильного восьмикутника взяти $L_{c\text{-}c} = AB = 1{,}400$ Å тоді:

$L_{c\text{-}c} = AB = 1{,}400$ Å

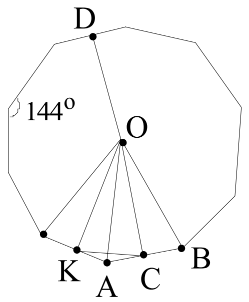
$CD = tg\, 67{,}5^o \cdot 1{,}400$ Å $= 3{,}380$ Å

$\frac{CD}{2} = KO = OC = 1{,}690$ Å

$KC^2 = KO^2 + OC^2 - 2 \cdot KO \cdot OC \cdot \cos COK$ $\angle COK = 45^o$

$KC = 1{,}293$ Å

Для правильного десятикутника:



$\angle BAO = 72^{o}$ AC = CB, Lc-c = AB = 1,400 Å

$$tg\ BAO = \frac{OC}{AC} \qquad OC = AC \cdot tg\ BAO = \frac{AB}{2} \cdot tg\ BAO$$

$$CD = 2 \cdot OC = tg\ BAO \cdot Lc\text{-}c = tg\ 72^{o} \cdot 1{,}400\ Å = 4{,}309\ Å$$

$$OK = OC, \quad \frac{CD}{2} = OC = KO = 2{,}154\ Å$$

За теоремою косинусів:

$$KC^{2} = KO^{2} + OC^{2} - 2 \cdot KO \cdot OC \cdot \cos COK \qquad \angle COK = 36^{o}$$

KC = 1,331 Å

ЗАКІНЧЕННЯ.

Як бачимо, трьохелектронний зв'язок дає змогу пояснити ароматичність, знайти енергію делокакалізації, зрозуміти специфічність ароматичного зв'язку. Ароматичний зв'язок у молекулі бензолу – це одночасна взаємодія трьох пар центральних електронів із протилежно орієнтованими спінами через цикл. Але оскільки центральні електрони є частиною трьохелектронних зв'язків, то це фактично взаємодія шести трьохелектронних зв'язків між собою, яка виражається в трьох взаємодіях через цикл плюс шість трьохелектронних зв'язків. Не слід також забувати в даній системі про важливу роль шести атомних ядер, навколо яких і утворюється ароматична система. Властивості ядер, особливо їх заряд, будуть впливати на властивості ароматичної системи.

Накінець можна навести постулати теорії трьохелектронного зв’язку (Т Т З):

1) Хімічний зв’язок між двома атомами може утворюватись за допомогою трьох електронів із протилежно орієнтованими спінами (↑↓↑).

↑↓↑ ↑↓↑
A • • • A A • • • B

2) Електронна оболонка кожного атома в стійкій молекулі, іоні, радикалі повинна мати кількість електронів, яка відповідає октету. Відхилення від октету приводить до нестійкості частинки.

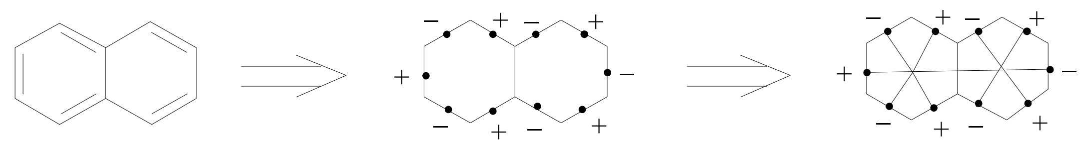
3) Стан трьохелектронного зв’язку визначається правилом октету.

4) Кількість електронів задіяна в хімічному зв’язку має бути максимальна, тоді енергія системи буде мінімальна. З урахуванням пунктів 5 і 2.

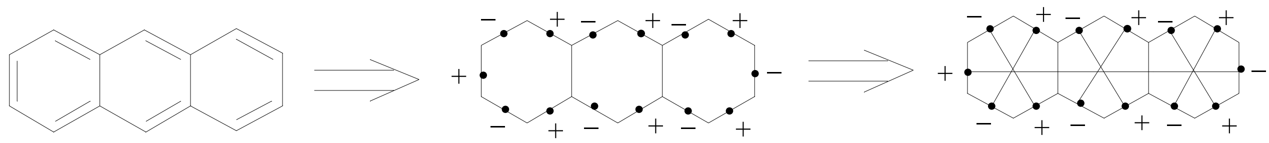
5) При утворенні хімічного зв’язку електрони (їх спіни) розміщуються так, щоб взаємодія (притягання) між ними була максимальна.

6) Ароматичний зв’язок - трьохелектронний зв’язок у плоских циклічних системах із специфічною взаємодією електронів через цикл.

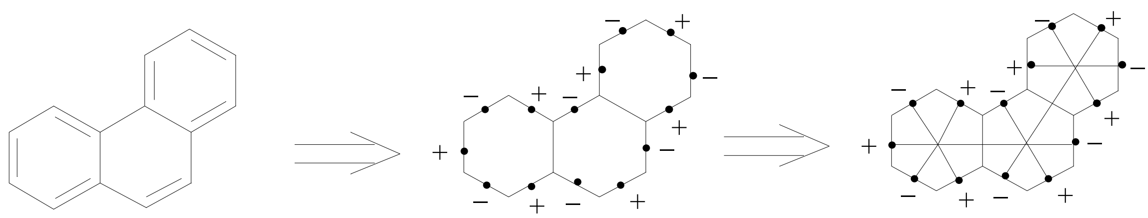
Легко показати, що використовуючи трьохелектронний зв'язок можна пояснити парамагнітність і будову молекули кисню, будову карбоксилат-аніону, озону, нафталіну та інших органічних і неорганічних сполук. Наведемо для прикладу структури деяких сполук з точки зору трьохелектронного зв'язку.



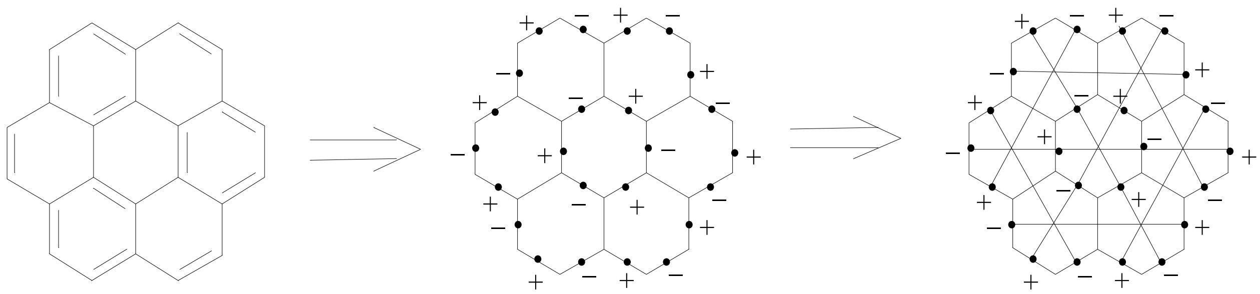
Нафталін



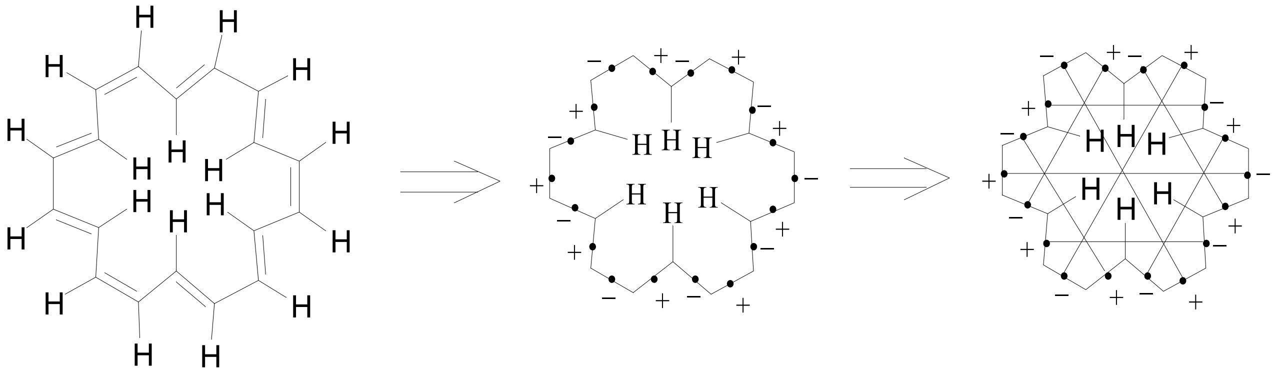
Антрацен



Фенантрен



Коронен



[18]-Аннулен

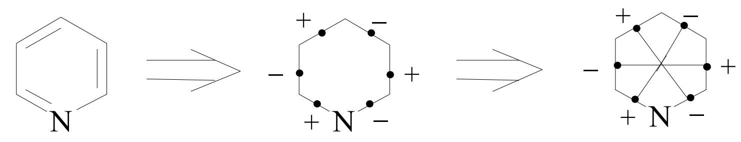
Цікаво відмітити надзвичайну симетричність структур нафталіну, антрацену, коронену і [18]-аннулену, що взагалі характерно для більшості ароматичних сполук.

На прикладі [18]-аннулену можна проілюструвати взаємодію через цикл центральних електронів трьохелектронних зв'язків. Взаємодіючи через цикл, вони зміщуються до центру, в напрямку внутрішніх атомів водню, тим самим збільшуючи електронну густину в середині циклу і зменшуючи назовні циклу. І тому зовнішні протони (12 Н) будуть давати сигнали в області більш слабкого поля (зменшення електронної густини), а внутрішні (6 Н) будуть давати сигнали в області більш сильного поля (збільшення електронної густини). Що і спостерігається в дійсності [7]. Слід також відмітити, що внутрішні протони притягуючи центральні електрони додатково підсилюють взаємодію через цикл, і тим самим стабілізують ароматичну систему. Але вирішальною є взаємодія через цикл.

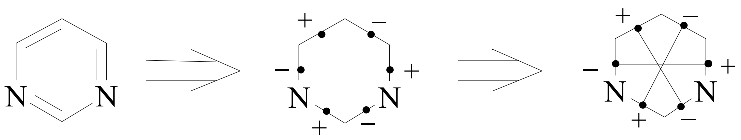
Якщо в ароматичній системі немає внутрішніх протонів, то зовнішні протони будуть давати сигнали в області слабкого поля (одна із особливостей ароматичних сполук).

Зрозуміло, що у випадку антиароматичних систем, коли взаємодії (притягування) через цикл немає, оскільки центральні електрони мають однакові спіни і відштовхуються, зміна електронної густини в центрі циклу і зовні циклу буде оборотня до ароматичних систем.

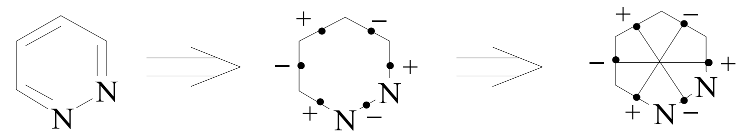
Далі продовжимо демонстрацію будови органічних і неорганічних сполук.



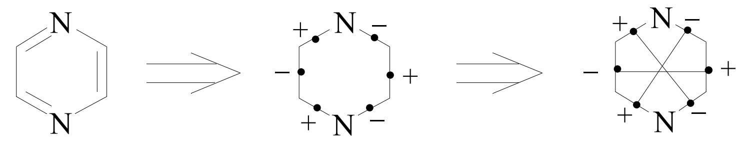
Піридин



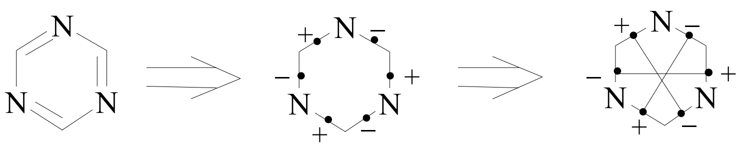
Піримідин



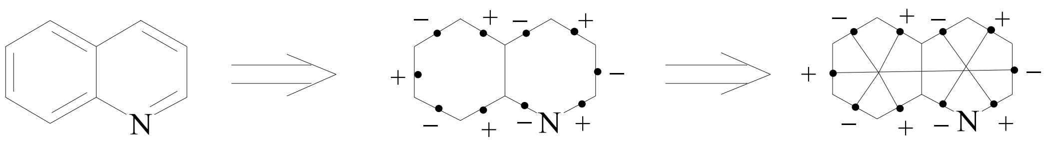
Пірідазин



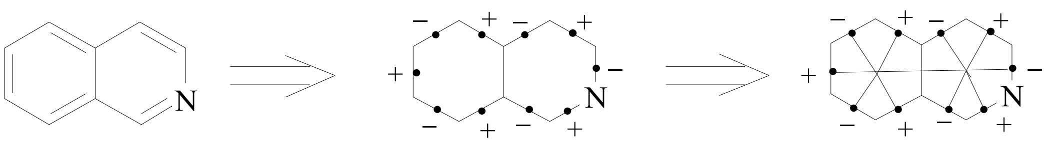
Піразин



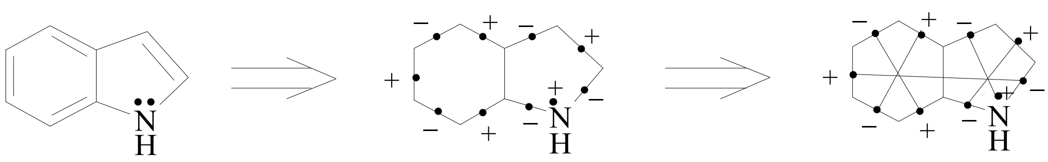
1,3,5-Триазин



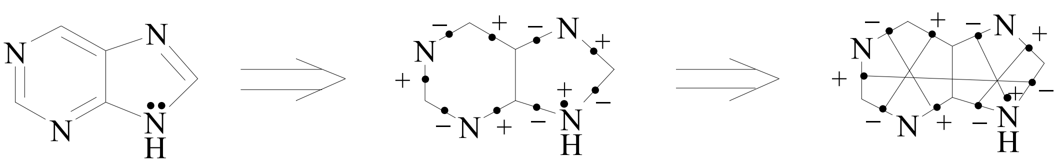
Хінолін



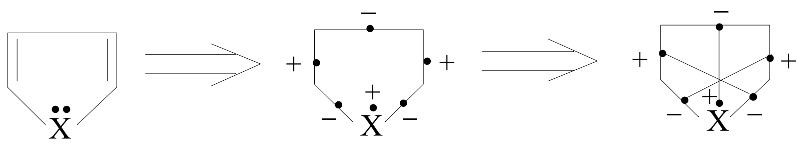
Ізохінолін



Індол

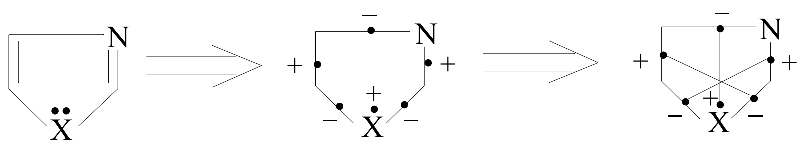


Пурин



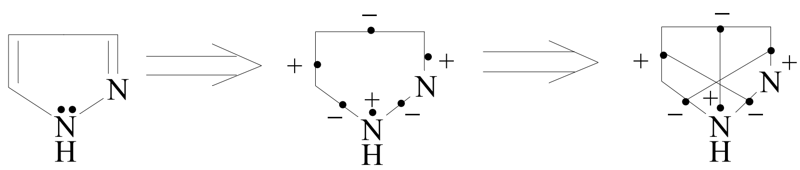
X = O, S, NH

Фуран, тіофен, пірол

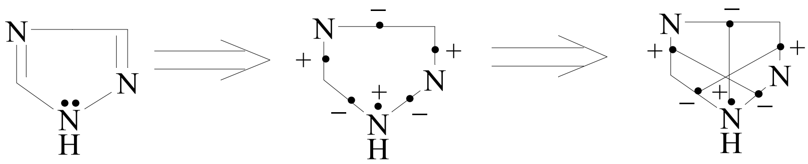


X = O, S, NH

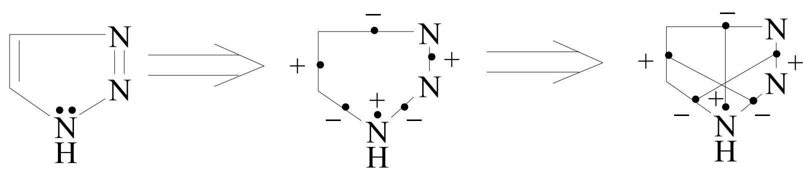
Оксазол, тіазол, імідазол



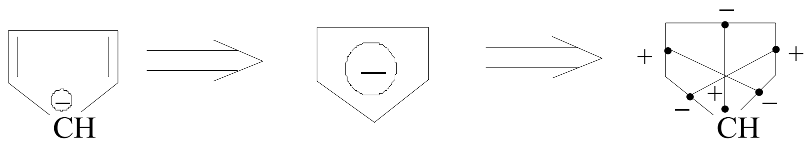
Піразол



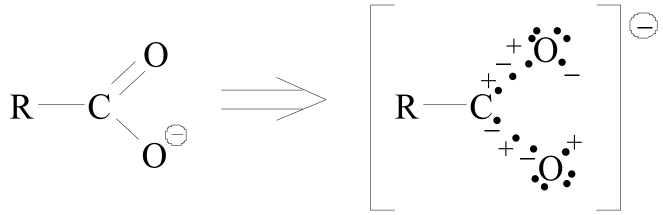
1,2,4-Триазол



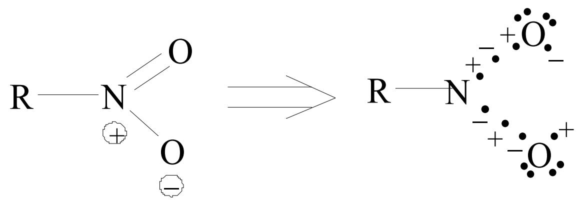
1,2,3-Триазол



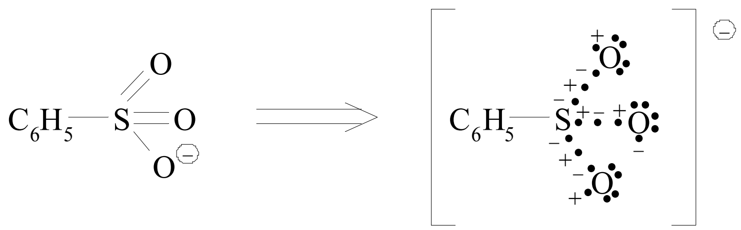
Циклопентадієніл-аніон



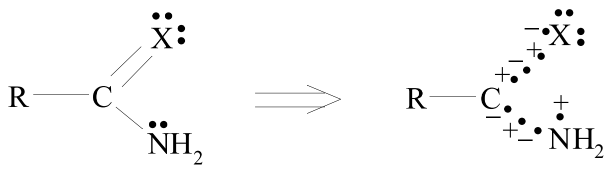
Карбоксилат-аніон



Нітросполуки

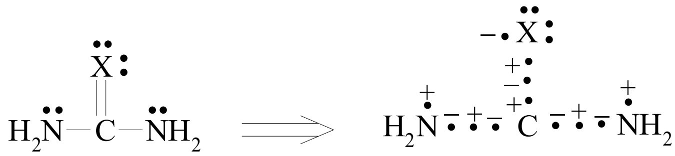


Сульфонат-аніон



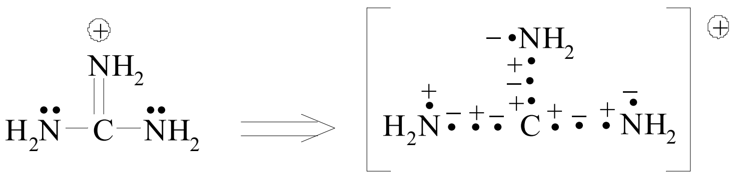
X = O, S

Аміди і тіоаміди органічних кислот

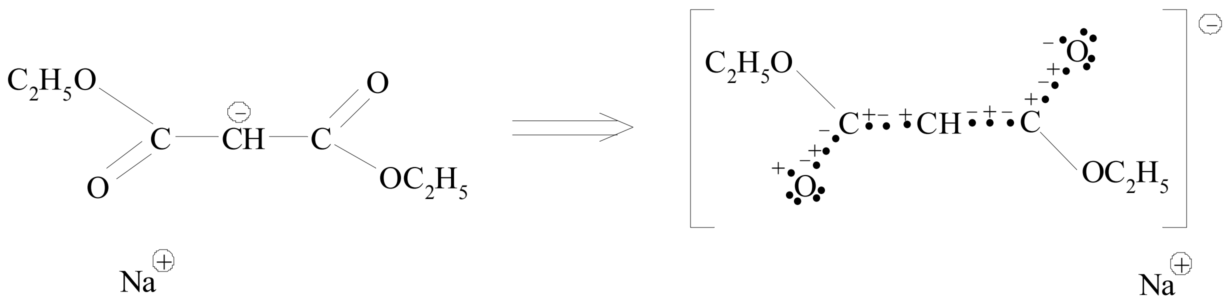


X = O, S

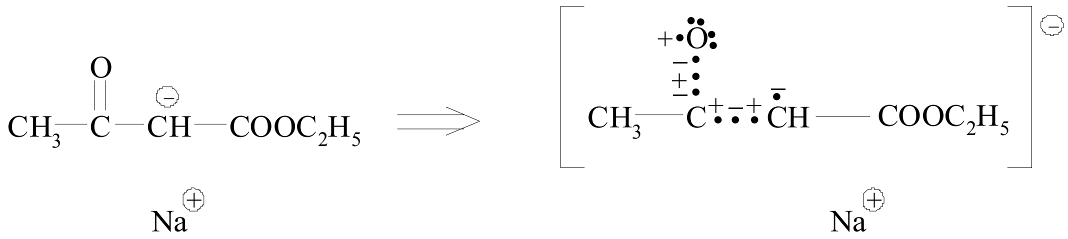
Сечовина, тіосечовина



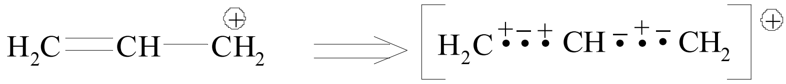
Катіон гуанідинія



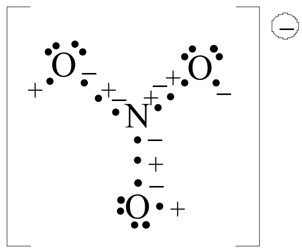
Натріймалоновий ефір



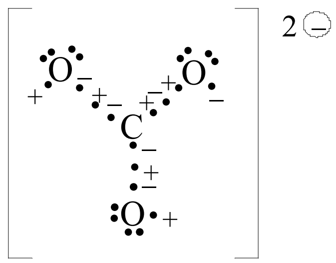
Натрійацетооцтовий ефір



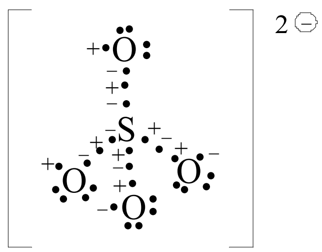
Алільний катіон



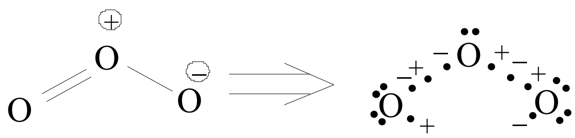
Нітрат-аніон



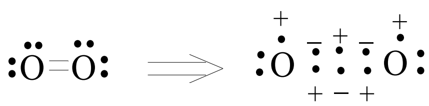
Карбонат-аніон



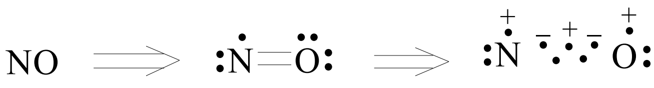
Сульфат-аніон



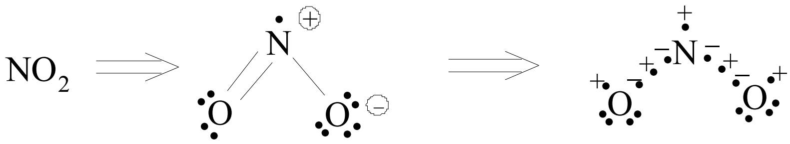
Озон



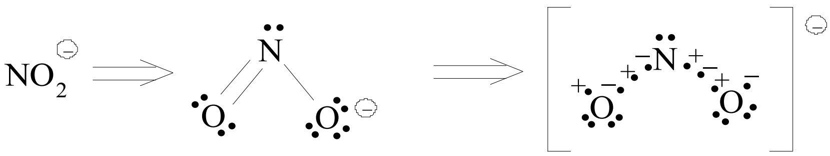
Кисень, молекула парамагнітна



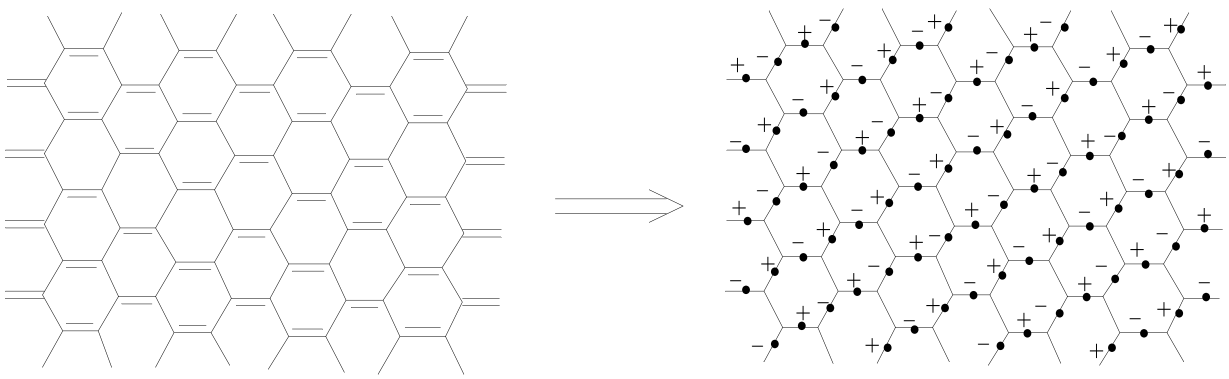
Монооксид азоту, молекула парамагнітна



Диоксид азоту, молекула парамагнітна



Нітрит-аніон



Графіт

Як бачимо, за допомогою трьохелектронного зв'язку структури вищенаведених молекул і іонів зображуються просто і наглядно, однією структурою, яка відображає реальний розподіл електронів (електронної густини) в молекулах (іонах).

Автор свідомо не розглядав питання про вид сили, яка примушує притягуватись електрони із протилежно орієнтованими спінами, оскільки це є предметом окремого розгляду. Тим більше, що виходячи із відомого постулату (притягування двох електронів із протилежно

орієнтованими спінами) витікає саме поняття локалізованого хімічного зв'язку. При поясненні ароматичного зв'язку в молекулі бензолу незвичним є взаємодія центральних електронів на таких великих віддалях (2,420 Å). Але враховуючи те, що електрони можуть проявляти хвильовий характер і зміщуватись до центру бензольного циклу під дією сусідніх центральних електронів дана взаємодія виглядає досить достовірно. Опосередкованим підтвердженням можливості взаємодії електронів через цикл у бензолі може бути той факт, що віддаль між шарами у графіті складає 3,35 Å (довжина С-С зв'язку всередині шару складає 1,42 Å) [8]. Це обумовлює слабкий зв'язок між шарами і як наслідок здатність шарів зміщуватися один відносно другого. Оскільки у бензолі віддаль між центральними електронами менша і дорівнює 2,420 Å (при взаємодії через цикл), то слід очікувати, що і взаємодія буде сильнішою.

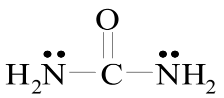
Зрозуміло, що при збільшенні циклу віддалі між центральними електронами (як сусідніми, так і через цикл) будуть зростати, і тому енергія взаємодії через цикл буде зменшуватись, і при певній віддалі виграш від ароматичності системи буде меншим, ніж енергетичні витрати на утворення плоского рівностороннього багатокутника (як у випадку циклодекапентаєну). Тому існування великих ароматичних моноциклів буде залежати від співвідношення цих двох величин.

З допомогою рівнянь $E = a + b/L + c/L^2$ і Кратність $= a + b/L + c/L^2$ можна аналізувати різні типи хімічних зв'язків, обчислювати їх кратність і енергію на основі експерементальних даних про довжини зв'язків.

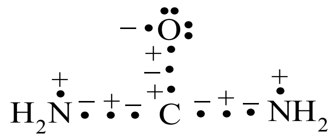
Нижче в таблицях 3 і 4 приводяться коефіцієнти a, b, c для даних рівнянь найбільш поширених зв'язків в органічній хімії (С-С, С-О, С-N, С-S, N-N, N-O, O-O). Коефіцієнти обчислювались аналогічно як і для С-С зв'язку. Використовуючи їх можна обчислювати кратність зв'язків і їх енергію (константи енергії зв'язків) в більшості органічних молекул, як ароматичних так і неароматичних. Це дає змогу обчислювати енергію делокалізації ароматичних сполук.

Можна також обчислити виграш енергії реальних молекул порівняно з їх класичними структурами. Для цього необхідно від суми енергії зв'язків реальної молекули (енергію зв'язків обчислюємо за рівнянням $E = a + b/L + c/L^2$) відняти суму енергії зв'язків класичної структури. Продемонструємо сказане на прикладі молекули сечовини (N-H зв'язки не враховуємо):

Класична структура



Реальна структура



$L_{C\text{-}N}$ = 1,33 Å, $L_{C\text{-}O}$ = 1,27 Å (8)

Кратність C-N = 1

Кратність C-O = 2

$E_{C\text{-}N}$ = 291,834 КДж/моль [1, с.116]

$E_{C\text{-}O}$ = 728,538 КДж/моль (для $R_2C{=}O$) [1, с.116]

$E_1 = E_{C\text{-}O} + 2E_{C\text{-}N}$ = 1312,206 КДж/моль

Кратність C-N (L=1,33 Å) = 1,686

Кратність C-O (L=1,27 Å) = 1,486

$E_{C\text{-}N}$ (L = 1,33 Å) = 523,790 КДж/моль

$E_{C\text{-}O}$ (L = 1,27 Å) = 496,940КДж/моль

$E_2 = E_{C\text{-}O} + 2E_{C\text{-}N}$ = 1544,520 КДж/моль

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 1544{,}520 \text{ КДж/моль} - 1312{,}206 \text{ КДж/моль} = 232{,}314 \text{ КДж/моль}$$

Отже, енергія виграшу реальної молекули сечовини (з трьохелектронними зв'язками) порівняно з класичною структурою складає 232,314 КДж/моль (55,487 ККал/моль). Аналогічно можна зробити розрахунки для інших молекул.

Даний приклад ілюструє, чому взагалі виникають трьохелектронні зв'язки: виявляється, що структури з трьохелектронними зв'язками «бідніші» за енергією і тому утворення трьох-електронних зв'язків є енергетично більш вигідним. Енергетичною доцільністю також можна пояснити зміну величини кратності трьохелектронних зв'язків від 1,5, яка відбувається або за рахунок взаємодії трьохелектронних зв'язків між собою (наприклад, в молекулі бензолу), або за рахунок взаємодії трьохелектронних зв'язків з неспареними електронами розміщеними на атомах, які утворюють зв'язок (молекула сечовини). Можливі випадки, коли кратність зв'язків змінюють два вищевказані ефекти одночасно.

Слід також зауважити, що правило октету в структурах з трьохелектронними зв'язками виконується. Так, в молекулі сечовини електрони трьохелектронного зв'язку частково взаємодіють з неспареними електронами розміщеними на атомах кисню і азоту. В результаті електрони трьохелектронного зв'язку не в повній мірі належать атомові вуглецю і тому октет атома вуглецю складає 8, а не 9 (не забуваймо також, що електронегативність атомів кисню (3,5) і азоту (3) вища за електронегативність атома вуглецю (2,5)).

В загальному випадку правило октету визначає стан трьохелектронного зв'язку, тобто розподіл електронів, енергію їх взаємодії між собою і з іншими неспареними електронами, приналежність електронів трьохелектронного зв'язку (і в якій мірі) тому чи іншому атомові.

І накінець, як підсумок, наводимо значення коефіцієнтів a, b, c в таблицях 3 і 4 для рівнянь Кратність = f(L) і E = f(L).

Таблиця 3. Коефіцієнти рівняння Кратність = a + b/L + c/L² для деяких типів зв'язку.

Тип зв'язку	a	b	c
C-C	-0,06040343	-5,67787529	11,28562201
C-O	26,03252883	-72,46498138	52,43899244
C-N	0,63817306	-7,56455294	11,91384503
C-S	55,33256579	-198,81807222	181,87538814
N-N	0,96407492	-6,68791795	9,79339013
N-O	46,00756377	-123,75637485	84,79763896
O-O	23,89786759	-66,85172754	48,79304255
C-P	28,76548555	-109,46128312	107,52805439
Кратність - кратність зв'язку, L - довжина зв'язку в Å.			

Таблиця 4. Коефіцієнти рівняння E = a + b/L + c/L² для деяких типів зв'язку.

Тип зв'язку	a	b	c
C-C	-2221,34518418	5065,62912191	-1699,18638789
C-O	11420,81052442	-31359,17576343	22207,04265404
C-N	-2332,69568587	4450,61712191	-866,48412671
C-S	-27772,64385690	90244,55278987	-71414,57485742
N-N	7067,14065437	-20274,81508318	14878,53765631
N-O	-6564,31416262	15895,54907490	-8769,11638979
O-O	10590,40848780	-29935,02909385	21430,93279023
E - енергія зв'язку в КДж/моль, L - довжина зв'язку в Å.			

ЛІТЕРАТУРА.

1. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. Мир, Москва, 1973 год, с.143 (русский перевод с Structure and mechanism in organic chemistry. Second Edition, INGOLD C. K., Cornell University press Ithaca and London, 1969).

2. Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. В 4-х томах. Мир, Москва, 1987 год, том 1, с.84 (русский перевод с Advanced organic chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure. Third edition. Jerry March, Professor of Chemistry Adelphi University. New York, 1985).

3. T.J.Kats, Journal of the American Society. 82, 3784, (1960).

4. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. В 2-х книгах. Химия, Москва, 1981 год, книга 1, с.335 (русский перевод с Advanced Organic Chemistry. Francis A. Carey and Richard J. Sundberg, University of Virginia, Charlottes, Virginia. Plenum Press, New York, 1977).

5. J.F.M.Oth, G.Anthoine, J.M.Gilles, Tetrahedron Lett. 6265, (1968).

6. S. Masamune, K. Hojo, Kiyoti Hojo, G. Bigam, D. L. Rabenstein, Journal of the American Society. 93, 4966, (1971).

7. Терней. А. Современная органическая химия. В 2-х томах. Мир, Москва, 1981 год, том 1, с.583 (русский перевод с Contemporary organic chemistry. Second edition. Andrew L. Ternay. University of Texas, Arlington, 1979).

8. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Мир, Москва, 1988 год, т.3, с.17-18 (русский перевод с Structural inorganic chemictry, fifth Edition, Wells A. F. Clarendon Press, Oxford, 1986).